

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



JA 0040760

APR 1978

37505A/21

A41 E13

TEIJ 28.09.76

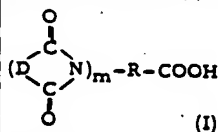
TEIJIN KK

\*J5 3040-760

28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2c, 4s

Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with poly:ol

New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting  $\geq 1$  species (cpd. A) of unsatd. imido-carboxylic acids of formula (I) and/or their esters with  $\geq 1$  species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with  $\geq 1$  species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is  $\geq 1$ ).



The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes  -CH=CH-, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>-C=CH- and -CCl=CCl-, and R can be explained by the

A(1-B3, 1-C1) E(b-D3, b-D13, 7-D2, 7-D3).

356

corresp. aminocarboxylic acids of formula NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO-OH (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)<sub>2</sub>, PhCl, Ph(Cl)<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds.

(5pp52)



⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—40760

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 209/48

識別記号

⑥日本分類  
16 E 33

庁内整理番号  
7009—44

③公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④不飽和イミドエステル類の製造法

②特 願 昭51—115365  
②出 願 昭51(1976)9月28日  
⑦発 明 者 稲田博夫  
日野市旭ヶ丘2—33—14  
同 岩田薫

日野市多摩平3—18—4  
⑦発 明 者 吉田二司  
日野市多摩平3—5—18  
⑦出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑦代 理 人 弁理士 前田純博

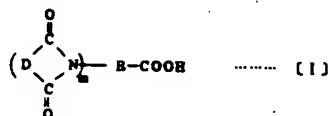
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

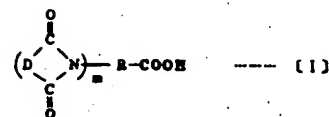
1. 一般式〔1〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式〔1〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成製品、化粧板、積層板、エナメルワニス、合皮ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

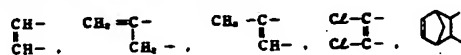
本発明者は、この種を末端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

1. 一般式(1)

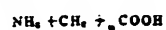
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)である。

本発明田及びはにおいて(A)成分と用いられる化合物は一般式(1)で表わされる不飽和イミドカルボン酸そのエステルである。一般式(1)におけるDとしては、例えば



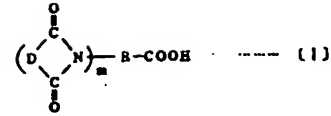
及び  等があげられ、特に  が好ましい。

一般式(1)におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



(但し、pは1-20の整数)

で示されるp-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-p-アミノ安息香酸、4-アミノ-



(但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明田ともいう)、及び

2. 一般式(1)



(但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む1個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

ナリシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばm-アミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-4-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明に用いられる(A)成分としては、一般式(1)で示されるイミドカルボン酸の如きそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1-4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数6-15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等アリールエステル等があげられる。

(B)成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる(四)成分あるいは(四)+(四)成分との反応に際し(四)成分等を供えをないので好ましい。殊にフェニルエステルが好ましく用いられる。

本発明において(四)成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサングリメタール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメタロールプロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエービス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、エービス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ヘイドロキノン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアレート等の複素環含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。例、これらポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体は単なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ベンゾイミダゾール結合、ペンタオキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法に従う反応の順序は大別すると次の如くになる。

- ① (四)成分及び(四)成分、或いは(四)、(四)及び(四)の三成分を同時に加熱反応せしめる〔本発明(II)或いは本発明(III)〕。
- ② (四)成分と(四)成分とを予め反応せしめ、次いで(四)成分を添加し反応せしめる〔本発明(IV)〕。

これらのポリオールは凡の例示であり、他にも例えば5-ジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他イミド結合、オキサジアゾール結合、ベンゾイミダゾール結合、ペンタオキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において(四)成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ベンゾジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリメレン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、セバチン酸、テジピン酸等が挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエステル誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体としては酸ハライド、アルキル或いはアリールエステル、或いは例えばジトリメリット酸ジ無水物、

これらの反応は通常150〜300℃で、常圧あるいは減圧下いずれかの成分分を融解下あるいは不溶状態、例えばトルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、クレゾール等の溶媒下に行なわれる。

反応に際しては、触媒が好ましく用いられ、例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B或いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、(四)成分としてイミドカルボン酸を用いる場合には(四)成分が例えばアリールエステルに比べて劣ると劣る。しかし、その場合にはジフェニルカーボネート(四)の過剰アリアルカーボネートをカルボン酸に対して1.5乃至それ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不飽和イミドエステルは前述の如くラジカル的に或いはポリアミンとのマイケル付加あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

スチライミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成製品、エポキシワニス、フィルム、含浸ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

ジメチルテレフタレート17.6部、エチレンジ  
グリコールも8部、トリス(メーヒドロキシエ  
テル)イソシアヌレートも9部、ナタニウムテ  
トラブもカナダも0.05部を精留溶付反応器に  
仕込み、150-240℃に加熱し、反応によ  
つて生成するメタノールを系外に溜去せしめつ  
つ反応せしめた。経ば溜溜量のメタノールが溜  
出してから反応物を攪拌機付を反応器に移し、  
攪拌機を停止して冷却し、冷却後蒸留装置に過  
に減圧とし10分後に過圧約0.5mmHg.とな  
る様にし、更に3分間反応せしめた。次にノー  
マレイド安息香酸フェニルも8部を添加し反

フエニルメタン 2.4 部を添加し 250℃ で 15 分加熱すると硬化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかった。

叔拌換付反応部にイソフタル酸ジフェニル  
 2.0と2.2部、 $\alpha$ -マレイミド安息香酸フェニル  
 1.1と2.2部、エタレンジリコール0.2部、ベン  
 ジエリスリトール1.2と6.0部、チタニウムテトラ  
 ブトキシド0.07部を仕込み、250°Cで常圧  
 下20分、次いで系内を徐々に減圧とし、15  
 分後に約0.5 mm Hg.の絶対圧として更に15分  
 は反応せしめ、酸化点100~110°Cでの過剰の  
 イミドエステルを除去。この反応生成物1.0部  
 に対し1.2部の4-tert-ブチルフェニルエー  
 テルを添加し、200°Cで1時間加熱したところ  
 耐熱性の優れた樹脂が得られた。

● - マレイ・ド・アン・ボーム・エ・セ・ド・トリヌ

反応液を350℃に下げ、常圧下15分、次いで系内を10分後に飽和圧の0.5mmHgとなる様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。該イミドエステル化合物10部に4-イージアミノジフェニルメタン1.0部を混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は硬化し耐熱性の優れた樹脂が得られた。

5.5-ジメチル-L-3-ビス(ターヒドロキシエタール)ヒダントイン 2.16 部、酢酸酐 0.01 部を攪拌槽付き反応器に仕込み、250°C で常圧下 30 分、次いで 15 分後に絶対圧約 0.5 mm Hg に減圧して更に 30 分加熱し、冷却後ろ過をせしめた。得られたイミドエステル化合物は融点 80~90°C で透明であつた。このイミドエステル化合物 1.0 部に對し 4.0 ギーシアミノノ

ドロキシエタライソシアレート2&1部、ジ  
ブエニルカーボネート70.6部、ナトリウムア  
トラプトキシド0.3部、及びエーテルゾール  
100部を量器冷却槽付き反応器に仕込み、エ  
ーテルゾールの温度下4時間反応せしめた。次  
に反応物を実施例2と同様の反応器に移しエ  
ーテルゾールを通過した後、実施例2と同様に反  
応せしめたところ酸化度95~105%の遊明  
のイミドエステル化合物が得られた。

ジメチルアレフタレート 1.9.4 部、エチレングリコール 0.2 部、ネオペンテングリコール 1.0.4 部、酢酸カルシウム 0.0.2 部を攪拌槽付き反応器に仕込み、150~230°C で攪加熱しは反応温度のメタノールを留出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌槽付き反応器に移し、 $m = (3.6 - \text{エンドメタレン} - 1.2.2.0 - \text{ナトラヒドロフタルイミド})$  安息香酸フェニル 7.3 部を添加し 250°C で常圧下 30 分、次に真空を